

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02670864 **Image available**
N-3-CYANOBENZYL-HETEROCYCLIC COMPOUND AND INSECTICIDE

PUB. NO.: 63-287764 [JP 63287764 A]
PUBLISHED: November 24, 1988 (19881124)
INVENTOR(s): SHIOKAWA KOZO

TSUBOI SHINICHI
SASAKI AKITAKA
MORIIE KOICHI
HATTORI YUMI
SHIBUYA KATSUHIKO

APPLICANT(s): NIPPON TOKUSHU NOYAKU SEIZO KK [352298] (A Japanese
Company

or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 62-122516 [JP 87122516]
FILED: May 21, 1987 (19870521)

ABSTRACT

NEW MATERIAL: The compound of formula I (X is halogen, CN or alkyl; n is 0, 1 or 2; R is H or 1-4C alkyl; Y is N or CR(sup 1) (R(sup 1) is H, alkyl, haloalkyl, acyl or phenylthio); Z is NO(sub 2) or CN; T is 3-4 hetero-ring residues forming a 5-6-membered hetero-ring containing 1-3 hetero-atoms (O, S or >=1 N) together with adjacent C and N; said hetero-ring residue may have a substituent (halogen, 1-4C alkyl, 2-4C alkenyl or 2-4C alkynyl)).

EXAMPLE: 1-(3-Cyanobenzyl)-2-nitromethyleneimidazolidine.

USE: Insecticide.

PREPARATION: The compound of formula IV which is one of the compound of formula I can be produced by reacting a compound of formula II (T(sup 1) is T wherein the terminal constituent member of the bonded C-side terminal is hetero-atom (O, S or N) and the remaining residues are C) with a compound of formula III (R' is lower alkylbenzyl, etc.).

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-287764

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)11月24日

C 07 D 207/20
A 01 N 43/40
43/54
43/78

1 0 1

7242-4C
Q-7215-4H
E-7215-4H
E-7215-4H

※審査請求 未請求 発明の数 2 (全15頁)

⑤ 発明の名称 N-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物及び殺虫剤

① 特 願 昭62-122516

② 出 願 昭62(1987)5月21日

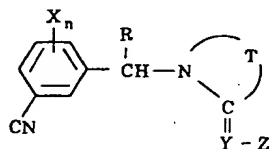
⑦ 発 明 者 塩 川 紘 三 神奈川県川崎市多摩区宿河原210-6
 ⑦ 発 明 者 坪 井 真 一 東京都日野市平山3-26-1
 ⑦ 発 明 者 佐 々 木 昭 孝 東京都日野市東平山1-7-3
 ⑦ 発 明 者 盛 家 晃 一 東京都台東区上野5-7-11
 ⑦ 発 明 者 服 部 ゆ み 東京都八王子市小比企町598
 ⑦ 発 明 者 渋谷 克 彦 東京都八王子市並木町39-15
 ⑦ 出 願 人 日本特殊農薬製造株式 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号
 会社
 ⑦ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 N-3-シアノベンジル-ヘテロ
 環式化合物及び殺虫剤

2. 特許請求の範囲

(1) 式:



式中、Xは、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を示し、

nは、0、1又は2を示し、

Rは、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、

Yは、=N-又は=C-を示し、ここでR'は、

水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アシル基又はフェニルチオ基を示し、

Zは、ニトロ基又はシアノ基を示し、そして

(1)

Tは、それが隣接する炭素原子及び窒素原子と一緒になつて形成される5~6員のヘテロ環に於ける、3~4ケの該ヘテロ環残員を示し、

ここで、該ヘテロ環残員は、ハロゲン原子、任意に置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~4のアルケニル基及び炭素数2~4のアルキニル基より成る群から選ばれる少なくとも1ケにより、置換されていてもよく、また

該5~6員のヘテロ環は、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子より選ばれ、且つ少なくとも1ケが窒素原子である1~3ケのヘテロ原子を含む、

で表わされるN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物。

(2) Xが、フルオル、クロル、ブロム、シアノ又は炭素数1~6のアルキルを示し、

nが、0又は1を示し、

Rが、水素原子又はメチルを示し、

(2)

Y が、 $=N-$ 又は $=C-$ を示し、ここで R^1 は、水素原子、炭素数 1~4 のアルキル、炭素数 1~3 のフルオロアルキル、炭素数 1~4 のアルキルカルボニル又はフェニルチオを示し、

Z が、ニトロ又はシアノを示し、そして

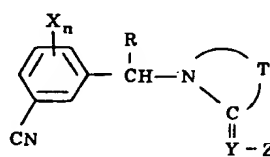
T が、それが隣接する炭素原子及び窒素原子と一緒になつて形成される 5~6 員のヘテロ環に於ける、3~4 個の該ヘテロ環残員を示し、ここで該ヘテロ環残員は、フルオル、クロル、ブロム、炭素数 1~6 のアルキル、炭素数 1~4 のハロアルキル、炭素数 1~4 のシアノアルキル、炭素数 2~3 のアルケニル、プロパニル及びベンジル（ここで、該ベンジルは、ハロゲン又はシアノにより任意に置換されていてもよい）より成る群から選ばれる少なくとも 1 個により置換されていてもよく、また

該 5~6 員のヘテロ環は、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子より選ばれ、且つ少なくとも 1 個が窒素原子である 1~2 個のヘテロ原子を含む特許

(3)

ル、及びクロル置換又はシアノ置換ベンジルより成る群から選ばれる少なくとも 1 個により置換されていてもよい特許請求の範囲第 1 項記載の化合物。

(4) 式：



式中、X は、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を示し、

n は、0、1 又は 2 を示し、

R は、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を示し、

Y は、 $=N-$ 又は $=C-$ を示し、ここで R^1 は、

水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アシル基又はフェニルチオ基を示し、

Z は、ニトロ基又はシアノ基を示し、そして

(5)

請求の範囲第 1 項記載の化合物。

(3) X が、フルオル、クロル、ブロム、シアノ又は炭素数 1~4 のアルキルを示し、

n が、0 又は 1 を示し、

R が、水素原子を示し、

Y が、 $=N-$ 又は $=C-$ を示し、ここで R^1 は水素原子、メチル、エチル、トリフルオロメチル、炭素数 1~3 のアルキルカルボニル又はフェニルチオを示し、

Z がニトロ又はシアノを示し、そして

T が、それが隣接する炭素原子及び窒素原子と一緒になつて形成されるイミダゾリジン環、テトラヒドロピリミジン環、チアゾリジン環、テトラヒドロチアジン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ジヒドロピリジン、チアゾリン環、又はジヒドロピリミジン環に於ける、3~4 個の該環残員を示し、ここで該残員は、フルオル、クロル、ブロム、メチル、エチル、トリフルオロメチル、シアノメチル、シアノエチル、アリル、プロパルジ

(4)

T は、それが隣接する炭素原子及び窒素原子と一緒になつて形成される 5~6 員のヘテロ環に於ける、3~4 個の該ヘテロ環残員を示し、

ここで、該ヘテロ環残員は、ハロゲン原子、任意に置換されていてもよい炭素数 1~4 のアルキル基、炭素数 2~4 のアルケニル基及び炭素数 2~4 のアルキニル基より成る群から選ばれる少なくとも 1 個により、置換されていてもよく、また

該 5~6 員のヘテロ環は、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子より選ばれ、且つ少なくとも 1 個が窒素原子である 1~3 個のヘテロ原子を含む、

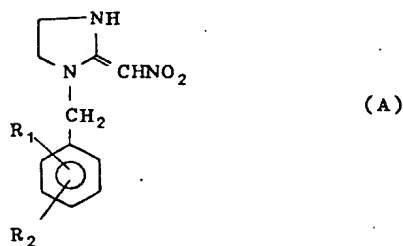
で表わされる N-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物を、有効成分として含有する殺虫剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は新規な N-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物、その製法及び殺虫剤としての利用に関する。

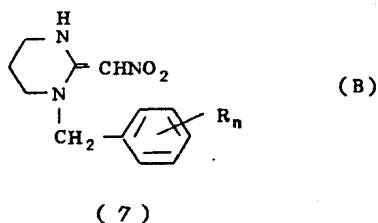
(6)

本願出願日前公知の西独特許第 2,732,660 号には、下記式 (A) のニトロメチレン-イミダゾリジン類が殺虫活性を有する旨、記載されている。



(式中、 R_1 及び R_2 は水素原子、… CN … を示す)

同じく、特開昭 61-227,571 号には下記式 (B) のニトロメチレン-テトラヒドロピリミジン類が殺虫活性を有する旨、記載されている。



式中、X は、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を示し、

n は、0、1 又は 2 を示し、

R は、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を示し、

Y は、=N- 又は =C- を示し、ここで R^1 は、

水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アシル基又はフェニルチオ基を示し、

Z は、ニトロ基又はシアノ基を示し、そして T は、それが隣接する炭素原子及び窒素原子と一緒になつて形成される 5~6 員のヘテロ環に於ける、3~4 ケの該ヘテロ環残員を示し、

ここで、該ヘテロ環残員は、ハロゲン原子、任意に置換されていてもよい炭素数 1~4 のアルキル基、炭素数 2~4 のアルケニル基及び炭素数 2~4 のアルキニル基より成る群から選ばれる少なくとも 1 ケにより、置換されていてもよく、また

(9)

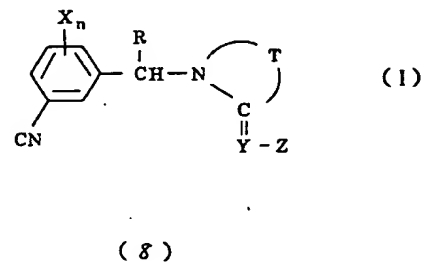
(式中、n は 1、2 及び 3 を示し、

R はアルキル基、… シアノ基、… を示す)

また特開昭 48-91,064 号には、ある種の N-シアノイミノ基置換の新規複素環式化合物が、殺菌性、抗糖尿病性、ビールス鎮静性および利尿性の活性物質の製造中間体として有用である旨、記載されている。

更に、特開昭 59-196,877 号には、ある種のチアゾリジン誘導体が抗腫瘍剤として有用である旨、記載されている。

この度、本発明者等は、下記式 (I) の N-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物を見出した。式：

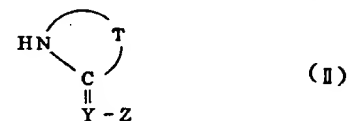


該 5~6 員のヘテロ環は、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子より選ばれ、且つ少なくとも 1 ケが窒素原子である 1~3 ケのヘテロ原子を含む。

本発明式 (I) の化合物は、例えば下記の方法により合成できる。

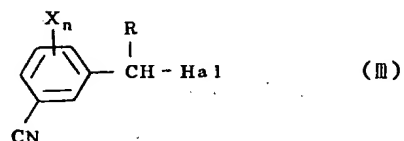
製法 a)：一

式：



式中、Y、Z 及び T は前記と同じ、で表わされる化合物と、

式：



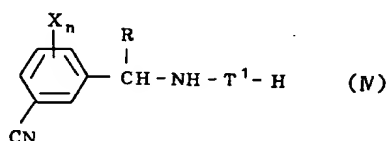
式中、X、n 及び R は前記と同じ、そして Hal はハロゲン原子を示す、

(10)

で表わされる化合物とを、反応させることを特徴とする、前記式(I)のN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

製法b): [式(I)中、Yが $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{R}^1 \end{array}$ を示し、Zが $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{R}^1 \end{array}$ トロ基を示し、且つTが5~6員の飽和ヘテロ環に於ける、3~4ケの該ヘテロ環残員を示し、該残員のうち、Tの結合する炭素原子側の末端の構成員が、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子より選ばれるヘテロ原子を示し、そして残りの残員が炭素原子を示す場合、Tを T^1 とする]

式:

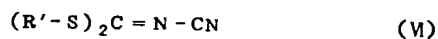


式中、X, n, R及び T^1 は前記と同じ、
で表わされる化合物と、

(//)

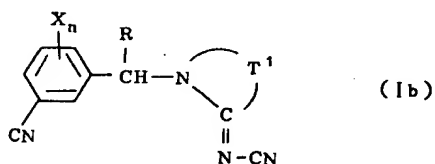
製法c): [式(I)中、Yが N- を示し、Zがシアノ基を示し、且つTが前記 T^1 を示す場合]
前記式(N)の化合物と、

式:



式中、 R' は前記と同じ、
で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、

式:

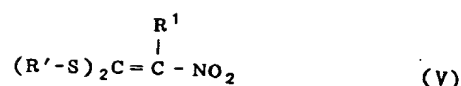


式中、X, n, R及び T^1 は前記と同じ、
で表わされるN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

製法d): [式(I)中、Yが N- を示し、Zがニトロ基を示し、且つTが前記 T^1 を示す場合]

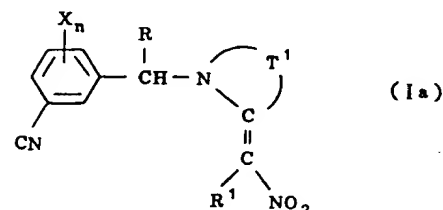
(/3)

式:



式中、 R^1 は前記と同じ、そして
 R' は低級アルキル基もしくはベンジル基を示すか、又は2つの R' は一緒になつて C_2 以上の低級アルキレン基を示し、それらが隣接するイオウ原子と共に環を形成してもよい、
で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、

式:

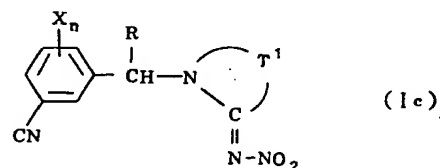


式中、X, n, R, R^1 及び T^1 は前記と同じ
で表わされるN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

(/2)

前記(N)の化合物と、ニトログアニジンとを反応させることを特徴とする、

式:



式中、X, n, R及び T^1 は前記と同じ、
で表わされるN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

本発明式(I)のN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物は強力な殺虫作用を示す。

本発明によれば、式(I)のN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物は、前掲の西独特許公開第2,732,660号記載の式(A)及び特開昭61-227,571号記載の式(B)に、概念上、一部包含されるものであるが、本発明式(I)で特定されたN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物は、これら明細書には、具体的に開示されていないも

(/4)

のであり、本願出願日前の公知物に記載されていなかった新規化合物である。そして驚くべきことには、本発明式(1)のN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物は、前掲の西独特許公開第2,732,660号、特開昭61-227,571号、特開昭48-91,064号並びに特開昭59-196,877号に開示される、本発明式(1)の化合物に類似する化合物に比較し、実質的に、極めて、卓越した、顕著な殺虫作用を現わす。

本発明式(1)の化合物に於いて、好ましくは、

Xは、フルオル、クロル、ブロム、シアノ又は炭素数1~6のアルキルを示し、

nは、0又は1を示し、

Rは、水素原子又はメチルを示し、

Yは、=N-又は $\begin{smallmatrix} \text{=C-} \\ | \\ \text{R}^1 \end{smallmatrix}$ を示し、ここでR¹は、

水素原子、炭素数1~4のアルキル、炭素数1~3のフルオロアルキル、炭素数1~4のアルキルカルボニル又はフェニルチオを示し、

Zは、ニトロ又はシアノを示し、そして

(15)

水素原子、メチル、エチル、トリフルオロメチル、炭素数1~3のアルキルカルボニル又はフェニルチオを示し、

Zはニトロ又はシアノを示し、そして

Tは、それが隣接する炭素原子及び窒素原子と一緒になつて形成されるイミダゾリジン環、テトラヒドロピリミジン環、チアゾリジン環、テトラヒドロチアジン環、ピロリジン環、イミダゾリン環、ジヒドロピリジン、チアゾリン環、又はジヒドロピリミジン環に於ける、3~4ケの該環残員を示し、ここで該残員は、フルオル、クロル、ブロム、メチル、エチル、トリフルオロメチル、シアノメチル、シアノエチル、アリル、プロパルジル、及びクロル置換又はシアノ置換ベンジルより成る群から選ばれる少なくとも1ケにより置換されていてもよい。

そして、本発明式(1)の化合物の具体例としては、特に、下記の化合物を例示できる。

(17)

Tは、それが隣接する炭素原子及び窒素原子と一緒になつて形成される5~6員のヘテロ環に於ける、3~4ケの該ヘテロ環残員を示し、ここで該ヘテロ環残員は、フルオル、クロル、ブロム、炭素数1~6のアルキル、炭素数1~4のハロアルキル、炭素数1~4のシアノアルキル、炭素数2~3のアルケニル、プロパルジル及びベンジル(ここで、該ベンジルは、ハロゲン又はシアノにより任意に置換されていてもよい)より成る群から選ばれる少なくとも1ケにより置換されていてもよく、また

該5~6員のヘテロ環は、酸素原子、イオウ原子、及び窒素原子より選ばれ、且つ少なくとも1ケが窒素原子である1~2ケのヘテロ原子を含む。

更には、式(1)に於いて、特に好ましくは、

Xは、フルオル、クロル、ブロム、シアノ又は炭素数1~4のアルキルを示し、

nは、0又は1を示し、

Rは、水素原子を示し、

Yは、=N-又は $\begin{smallmatrix} \text{=C-} \\ | \\ \text{R}^1 \end{smallmatrix}$ を示し、ここでR¹は

(16)

1-(3-シアノベンジル)-2-ニトロメチレンイミダゾリジン、

1-(3-シアノ-4-フルオロベンジル)-2-ニトロメチレンイミダゾリジン、

1-(3-シアノベンジル)-2-ニトロメチレンテトラヒドロピリミジン、

3-(3-シアノベンジル)-2-ニトロメチレンチアゾリジン、

1-(3-シアノベンジル)-2-ニトロイミノイミダゾリジン、

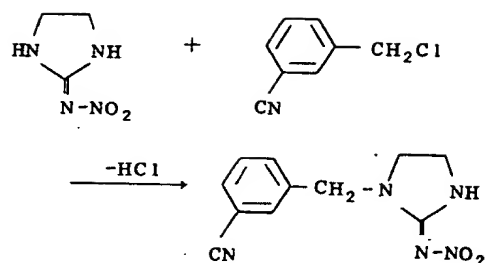
3-(3-シアノベンジル)-2-シアノイミノチアゾリジン、

1-(3-シアノベンジル)-2-ニトロイミノ-1,2-ジヒドロピリジン、

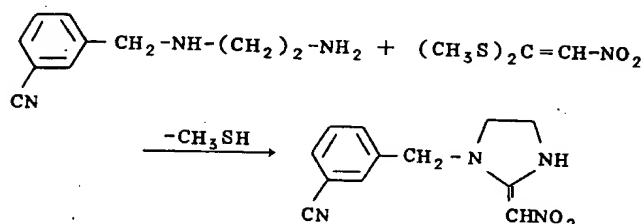
3-(3-シアノベンジル)-2-シアノイミノチアゾリジン。

製法a)に於いて、原料として、2-ニトロイミノイミダゾリジンと、3-シアノベンジクロライドとを用いると、下記の反応式で示される。

(18)



製法 b) に於いて、原料として、N-(3-シアノベンジル)エチレンジアミンと N-ニトロ-2,2-ビス(メチルチオ)エチレンを用いると、下記の反応式で示される。



(19)

上記製法 a) に於いて、原料である式 (II) の化合物は、前記 Y, Z 及び T の定義に基づいたものを意味する。

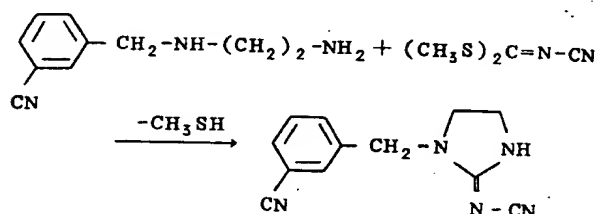
式 (II) に於いて、Y, Z 及び T は好ましくは、前記好ましい定義と同義を示す。

式 (III) の化合物は、例えば、Chem. Ber. (ケミフエ・ベリヒテ), 100 巻、591~604 頁、ベルギー特許第 821,281 号、米国特許第 3,971,774 号、J. Org. Chem. (ジャーナル・オーガニック・ケミストリー), 38 巻、155~156 頁、Arch. Pharm. (アーキテクチャー・ファーマコロジー), 305 巻、731~737 頁、Khim. Farm. Zh., 19 巻、154~158 頁、J. Am. Chem. Soc. (ジャーナル・アメリカン・ケミカル・ソサエティー), 91 巻、1856~1857 頁、J. Med. Chem. (ジャーナル・メディカル・ケミストリー), 73 巻、5752~5759 頁、特開昭 62-81382 号等に記載される公知化合物である。

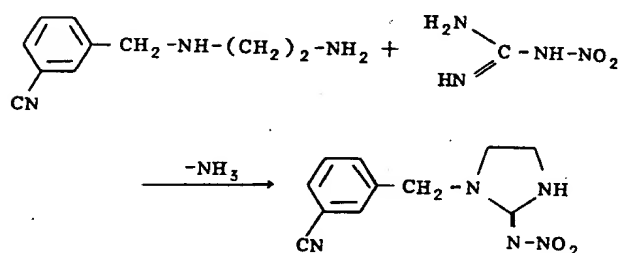
その具体例としては、例えば、

(21)

製法 c) に於いて、原料として、N-(3-シアノベンジル)エチレンジアミンとジメチルシアノジチオイミドカーボネートを用いると、下記の反応式で示される。



製法 d) に於いて、原料として、N-(3-シアノベンジル)エチレンジアミンと、ニトログアニジンを用いると、下記の反応式で示される。



(20)

2-ニトロイミノイミダゾリジン、
2-ニトロメチレンイミダゾリジン、
2-ニトロメチレンチアゾリジン、
2-ニトロメチレンテトラヒドロピリミジン、
2-ニトロイミノテトラヒドロピリミジン、
2-ニトロイミノチアゾリジン、
2-ニトロイミノオキサゾリジン、
2-シアノイミノイミダゾリジン、
2-シアノイミノチアゾリジン、
2-ニトロメチルピリジン、
2-ニトロイミノ-1,2-ジヒドロピリジン
等を例示できる。

同様に製法 a) の原料である式 (III) の化合物は、前記 X, n, R 及び Hal の定義に基づいたものを意味する。

式 (III) に於いて、X, n 及び R は好ましくは、前記好ましい定義と同義を示し、Hal は好ましくはクロル又はブロムを示す。

式 (III) の化合物は、公知のものであつて、その具体例としては、3-シアノベンジクロライドを例示できる。

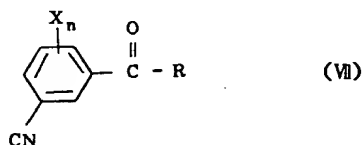
(22)

上記製法 b), c) 並びに a) に於いて、原料である式 (N) の化合物は、前記: X, n, R 及び T¹ の定義に基づいたものを意味する。

式 (N) に於いて、X, n 及び R は好ましくは、前記好ましい定義と同義を示し、T¹ は、好ましくは、前記 T の好ましい定義中、T¹ に対応するものと同義を示す。

式 (N) の化合物は、例えば、

式:



式中、X, n 及び R は前記と同じ、

で表わされる化合物と、

式:



式中、T¹ は前記と同じ

で表わされる化合物とを反応させ、次いで該生成
(23)

びトリクロロエチレン、クロロベンゼン；その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキサイド、ジオキサン、テトラヒドロフラン；ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール；酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド；スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン；および塩基例えば、ナトリウムハイドライド、カリウムハイドライド等の水素化物、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩をあげることができる。

上記製法 a) は、広い温度範囲内において実施することができ、一般には、約 0℃～約 100℃、好ましくは約 10℃～約 80℃の間で実施できる。

また、反応は常圧の下で行なうのが好ましいが、加圧または減圧の条件の下で行なうこともできる。

(25)

物を還元することにより、得られる。

上記式 (VI) の化合物は公知のものであり、式 (VII) の化合物も、特開昭 62-8/382 号等に記載される公知のものである。

同様に製法 b) の原料である式 (V) の化合物は、例えば特開昭 62-8/382 号等に記載される公知のものである。

上記製法 c) に於いて、原料である式 (VI) の化合物は、例えば J. Org. Chem. (ジャーナル・オーガニック・ケミストリー), 32 巻、1566～1572 頁に記載される公知のものである。

上記製法 a) の実施に際しては、適当な希釈剤としてすべての不活性な溶媒を媒けることができる。

かかる希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によつては塩素化されてもよい）例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライドおよび
(24)

上記製法 a) を実施するに当つては、例えば、式 (I) の化合物 1 モルに対し、塩基として、ナトリウムハイドライドを、約 1/10 倍～1/2 倍モル量、式 (II) の化合物を等モル量～約 1/2 倍モル量、好ましくは等モル量～約 1/10 倍モル量を、不活性溶媒、例えばジメチルスルホキシド中で反応させることにより、目的の化合物を得ることができる。上記製法に際しては、式 (I) の化合物を、ナトリウムハイドライドにより、予め、ナトリウム塩の形にしておくことが、反応上、好ましく、また、斯る反応は、ナトリウムハイドライドの特性から、窒素ガス雰囲気下で行うことが望ましい。

上記製法 b) の実施に際しては、適当な希釈剤として、製法 a) で例示したと同様のすべての不活性な溶媒を挙げることができる。

上記の製法 b) は、広い温度範囲内において実施することができる。一般には約 -20℃と混合物の沸点との間で実施でき、好ましくは約 50℃～約 120℃の間で実施できる。また、反応は常圧の下でおこなうのが望ましいが、加圧または減圧

(26)

下で操作することも可能である。

上記製法 b) を実施するに当つては、例えば、式 (N) の化合物 / モルに対し、式 (V) の化合物を等モル量～約 1/2 倍モル量、好ましくは等モル量～約 1/1 倍モル量、不活性溶媒、例えばアルコール（例えば、メタノール、エタノール）溶媒中で、メルカプタンの発生の止むまで、反応させることによつて、目的の新規化合物を得ることができる。

上記製法 c) の実施に際しては、適当な希釈剤として、製法 a) で例示したと同様のすべての不活性な溶媒を挙げることができる。

上記製法 c) は、広い温度範囲内において実施することができ、たとえば、0℃と混合物の沸点の間好ましくは約 0℃～約 100℃の間で実施できる。

また、反応は常圧の下で行なうのが好ましいが、加圧または減圧の条件の下で行なうこともできる。

上記製法 c) を実施するに当つては、例えば、式 (N) の化合物 / モルに対し、式 (W) の化合物を等モル量～約 1/2 倍モル量、好ましくは等モル量

(27)

合物は、栽培植物に対し、薬害を与えることなく、有害昆虫に対し、的確な防除効果を発揮する。また本発明化合物は広範な種々の害虫、有害な吸液昆虫、かむ昆虫およびその他の植物寄生害虫、貯蔵害虫、衛生害虫等の防除のために使用でき、それらの駆除撲滅のために適用できる。

そのような害虫類の例としては、以下の如き害虫類を例示することができる。昆虫類として、鞘翅目害中、例えば
アズキノウムシ (*Callosobruchus chinensis*)、コクゾウムシ (*Sitophilus zeamais*)、コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*)、オオニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctomaculata*)、トビイロムナボシコメツキ (*Agriotes fuscicollis*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*)、コロラドポテトビートル (*Leptinotarsa decemlineata*)、ジアブロテイカ (*Diabrotica* spp.)、マツノマダラカミキリ (*Monochamus alternatus*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、ヒラタキクイムシ (*Lyctus brunneus*)；鱗翅目虫、

(29)

～約 1/1 倍モル量、不活性溶媒、例えばアルコール（例えば、メタノール、エタノール）溶媒中で、メルカプタンの発生の止むまで、反応させることによつて、目的の新規化合物を得ることができる。

上記製法 d) の実施に際しては、適当な希釈剤として、製法 a) で例示したと同様のすべての不活性な溶媒を挙げることができる。

上記製法を実施するに当つては、例えば、一般式 (N) の化合物 / モルに対し、ニトログアニジン等を等モル量～約 1/2 倍モル量、好ましくは等モル量～約 1/1 倍モル量を例えば水溶媒中で、加熱しながら、反応させることによつて、容易に目的の化合物を得ることができる。

上記製法 d) は例えば、約 0℃～約 100℃、好ましくは約 30℃～約 80℃の間で実施できる。

また、反応は常圧の下で行なうのが好ましいが、加圧または減圧の条件の下で行なうこともできる。

本発明の式 (I) 化合物は、強力な殺虫作用を現わす。従つて、それらは、殺虫剤として、使用することができる。そして、本発明の式 (I) 活性化

(28)

例えば、

マイマイガ (*Lymantria dispar*)、ウメクムシ (*Malacosoma neustria*)、アオムシ (*Pieris rapae*)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、ヨトウ (*Mamestra brassicae*)、ニカメイチニウ (*Chilo suppressalis*)、アワノメイガ (*Pyrausta nubilalis*)、コナマダラメイガ (*Ephestia cautella*)、コカクモンハマキ (*Adoxophyes orana*)、コドリナ (*Carpocapsa pomonella*)、カブラヤガ (*Agrotis fucosa*)、ハチミツガ (*Galleria mellonella*)、コナガ (*Plutella maculipennis*)、ミカンハモグリガ (*Phyllocnistis citrella*)；半翅目虫、例えば
ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、クワコナカイガラムシ (*Pseudococcus comstocki*)、ヤノネカイガラムシ (*Unaspis yanonensis*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*)、リンゴアブラムシ (*Aphis pomi*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、ニセダイコンアブラムシ (*Rhopalosiphum*

(30)

aphum pseudobrassicas)、ナシグンバイ
(Stephanitis nashi)、アオカメムシ (Nezara
spp.)、トコジラミ (Cimex lectularius)、オン
シツコナジラミ (Trialeurodes vaporariorum)、
キジラミ (Psylla spp.) ;

直翅目虫、例えば、

チャバネゴキブリ (Blattella germanica)、
ワモンゴキブリ (Periplaneta americana)、
ケラ (Gryllotalpa africana)、バツタ (Locusta
migratoria migratorioides) ;

等翅目虫、例えば、

ヤマトシロアリ (Deucotermes speratus)、イエ
シロアリ (Coptotermes formosanus) ;

双翅目虫、例えば、

イエバエ (Musca domestica)、ネツタイシマカ
(Aedes aegypti)、タネバエ (Hylemia platura)、
アカイエカ (Culex pipiens)、シナハマダラカ
(Anopheles sinensis)、コガタアカイエカ
(Culex tritaeniorhynchus)、等を挙げることが
できる。

(31)

置を備えた製剤 (例えば燃焼装置としては、くん
蒸及び煙霧カートリッジ、かん並びにコイル)、
そして ULV [コールドミスト (cold mist)、ウォ
ームミスト (warm mist)] を挙げることができる。

これらの製剤は公知の方法で製造することがで
きる。斯る方法は、例えば、活性化合物を、展開
剤、即ち、液体希釈剤；液化ガス希釈剤；固体希
釈剤、又は担体、場合によつては界面活性剤、即
ち、乳化剤及び／又は分散剤及び／又は泡沫形成
剤を用いて、混合することによつて行なうことが
できる。展開剤として水を用いる場合には、例え
ば、有機溶液は、また補助溶媒として使用すること
ができる。

液体希釈剤又は担体の例としては、たとえば、
芳香族炭化水素類 (例えば、キシレン、トルエン、
アルキルナフタレン等)、クロル化芳香族又はク
ロル化脂肪族炭化水素類 (例えば、クロロベンゼ
ン類、塩化エチレン類、塩化メチレン等)、脂肪
族炭化水素類 [例えば、シクロヘキサン等、パラ
フィン類 (例えば鉱油留分等)]、アルコール類

(33)

更に、獣医学の医薬分野においては、本発明の
新規化合物を種々の有害な動物寄生虫 (内部およ
び外部寄生虫)、例えば、昆虫類およびぜん虫に
対して使用して有効である。このような動物寄生
虫の例としては、以下の如き害虫を例示すること
ができる。

昆虫類としては例えば、

ウマバエ (Gastrophilus spp.)、サシバエ
(Stomoxys spp.)、ハジラミ (Trichodectes
spp.)、サシガメ (Rhodnius spp.)、イヌノミ
(Ctenocephalides canis) 等を挙げることができ
る。

本発明ではこれらすべてを包含する虫類に対す
る殺虫作用を有する物質として殺虫剤と呼ぶこと
がある。

本発明の式(I)活性化合物は通常の製剤形態にす
ることができる。そして斯る形態としては、液剤、
エマルジョン、懸濁剤、粉剤、泡沫剤、ペースト、
粒剤、エアゾール、活性化合物浸潤-天然及び合
成物、マイクロカプセル、種子用被覆剤、燃焼装

(32)

(例えば、ブタノール、グリコール及びそれらの
エーテル、エステル等)、ケトン類 (例えば、ア
セトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル
ケトン又はシクロヘキサノン等)、強極性溶媒
(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスル
ホキシド等)そして水も挙げることができる。

液化ガス希釈剤又は担体は、常温常圧でガスで
あり、その例としては、例えば、ブタン、プロパ
ン、窒素ガス、二酸化炭素、そしてヘロゲン化炭
化水素類のようなエアゾール噴射剤を挙げること
ができる。

固体希釈剤としては、土壌天然鉱物 (例えば、
カオリン、クレイ、タルク、チョーク、石英、ア
タパルガイド、モンモリロナイト又は珪藻土等)、
土壌合成鉱物 (例えば、高分散ケイ酸、アルミナ、
ケイ酸塩等) を挙げることができる。

粒剤のための固体担体としては、粉砕且つ分別
された岩石 (例えば、方解石、大理石、蛭石、海
泡石、白雲石等)、無機及び有機物粉の合成粒、
そして有機物質 (例えば、おがくず、ココヤシの

(34)

、哭のから、とうもろこしの芯軸そしてタバコの莖等)の細粒体を挙げるができる。

乳化剤及び／又は泡沫剤としては、非イオン及び陰イオン乳化剤〔例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル(例えば、アルキルアリアルポリグリコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アリアルスルホン酸塩等)〕、アルブミン加水分解生成物を挙げるができる。

分散剤としては、例えばリグニンサルファイト懸液そしてメチルセルロースを包含する。

固着剤も、製剤(粉剤、粒剤、乳剤)に使用することができる、斯る固着剤としては、カルボキシメチルセルロースそして天然及び合成ポリマー(例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコールそしてポリビニルアセテート等)を挙げるができる。

着色剤を使用することもでき、斯る着色剤としては、無機顔料(例えば酸化鉄、酸化チタンそしてプルシアンブルー)、そしてアリザリン染料、

(35)

とができる。該共力剤は、それ自体、活性である必要はなく、活性化合物の作用を増幅する化合物である。

本発明の式(I)活性化合物の商業上有用な使用形態における含有量は、広い範囲内で、変えることができる。

本発明の式(I)活性化合物の使用上の濃度は、例えば0.0000001〜100重量%であつて、好ましくは0.0001〜1重量%である。

本発明式(I)化合物は、使用形態に適合した通常の方法で使用することができる。

衛生害虫、貯蔵物に対する害虫に使用される際には活性化合物は、石灰物質上のアルカリに対する良好な安定性はもちろんのこと、本材及び土壌における優れた残効性によつて、きわだたされている。

次に実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるべきものではない。

(37)

アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料、そして更に、鉄、マンガン、ボロン、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛のそれらの塩のような微量要素を挙げることができる。

該製剤は、例えば、前記活性成分を0.1〜95重量%、好ましくは0.5〜90重量%含有することができる。

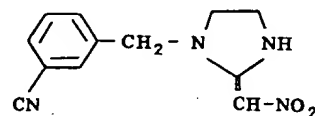
本発明の式(I)活性化合物は、それらの商業上、有用な製剤及び、それらの製剤によつて調製された使用形態で、他の活性化合物、例えば、殺虫剤、毒餌、殺菌剤、殺ダニ剤、殺センチュウ剤、殺カビ剤、生長調整剤又は除草剤との混合剤として、利用することもできる。ここで、上記殺虫剤としては、例えば、有機リン剤、カーバメート剤、カーボキシレート系薬剤、クロル化炭化水素系薬剤、微生物より生産される殺虫性物質を挙げるができる。

更に、本発明の式(I)活性化合物は、共力剤との混合剤としても、利用することができる、斯る製剤及び、使用形態は、商業上有用なものを挙げるこ

(36)

製造実施例

実施例1



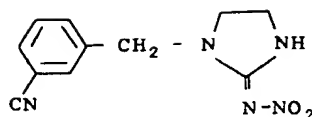
(化合物1)

N-(3-シアノベンジル)エチレンジアミン(1.8g)、1-ニトロ-2,2-ビス(メチルチオ)エチレン(1.7g)をエタノール(30ml)に加え、混合物をメチルメルカプタンの発生の止むまで攪拌しながら還流させる。室温に冷却後沈殿している結晶をろ過し、エタノールで洗浄後乾燥すると、目的の1-(3-シアノベンジル)-2-ニトロメチレンイミダゾリジン(1.8g)が得られる。

mp. 181〜183℃

(38)

実施例 2



(化合物 162)

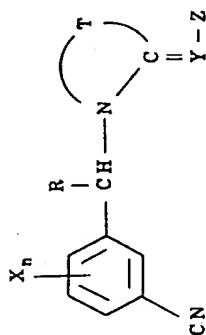
2-ニトロイミノイミダゾリジン(138)、
3-シアノベンジクロライド(158)を乾燥
アセトニトリル(30ml)に溶かし、炭酸カリウ
ム(148)を加える。内容物をよく攪拌しなが
ら、5時間還流させる。反応終了後、アセトニト
リルを減圧で留去し、残渣にジクロロメタンを加
え、水洗する。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃
縮すると、結晶が生成してくるので、ろ過し、少
量のエタノールで洗い、乾燥すると、目的の1-
(3-シアノベンジル)-2-ニトロイミノイミ
ダゾリジン(188)が得られる。

mp. 169~172°C

上記実施例1及び2、並びに前記製法c)及びd)
に従つて、製造される本発明式(I)の化合物を、実
施例1及び2の化合物とともに下記第1表に示す。

(39)

第1表



表中、「—T—」に於いて、矢印「→」は、上記式
に於けるC原子との結合手を示す。

化合物名	X _n	R	—T—	Y-Z	mp. / 8/-/83°C	mp. 209-2/2°C	mp. /84-/85°C
1	—	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂			
2	—	H	-(CH ₂) ₅ -NH→	CH-NO ₂			
3	—	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂			
4	4-F	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂			
5	4-Cl	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂			
6	4-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂			
7	4-Br	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂			
8	4-CN	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂			
9	5-Cl	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂			
10	5-CN	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂			

(40)

化合物名	X _n	R	—T→	Y-Z
27	—	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂
28	—	CH ₃	$-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_2-S \rightarrow$	N-NO ₂
29	4-Cl	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \rightarrow$	N-NO ₂
30	—	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow$	N-NO ₂
31	—	H	$-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{O} \rightarrow$	N-NO ₂
32	4-Cl	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow$	N-NO ₂
33	—	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	N-NO ₂
34	—	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \rightarrow$	N-CN
35	—	H	$-(CH_2)_3-NH \rightarrow$	N-CN
36	4-Cl	H	$-(CH_2)_3-NH \rightarrow$	N-CN
37	—	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \rightarrow$	N-CN
38	—	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-CN
39	4-F	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \rightarrow$	N-CN
40	4-Cl	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \rightarrow$	N-CN
41	4,5-F ₂	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \rightarrow$	N-CN
42	—	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow$	N-CN

(42)

化合物名	X _n	R	—T→	Y-Z
11	4,5-Cl ₂	H	$-(CH_2)_3-NH \rightarrow$	CH-NO ₂
12	—	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \rightarrow$	CH-NO ₂
13	—	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	CH-NO ₂
14	4-F	H	$-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{HS} \rightarrow$	CH-NO ₂
15	4-Cl	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	CH-NO ₂
16	4-CN	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \rightarrow$	CH-NO ₂
17	—	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow$	CH-NO ₂
18	—	H	$-(CH_2)_3\text{O} \rightarrow$	CH-NO ₂
19	—	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \rightarrow$	CH-NO ₂
20	4-CH ₃	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \rightarrow$	CH-NO ₂
21	—	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \rightarrow$	N-NO ₂
22	—	H	$-(CH_2)_3-NH \rightarrow$	N-NO ₂
23	4-Cl	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \rightarrow$	N-NO ₂
24	4-CN	H	$-(CH_2)_3-NH \rightarrow$	N-NO ₂
25	5-CN	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \rightarrow$	N-NO ₂
26	—	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \rightarrow$	N-NO ₂

(41)

化合物名	X _n	R	—T→	Y-Z
------	----------------	---	-----	-----

化合物名	X _n	R	T	Y-Z
53	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
54	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
55	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
56	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
57	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	N-NO ₂
58	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	N-CN
59	—	H	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \rightarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C-NO}_2 \end{array}$
60	—	H	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \rightarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{C-NO}_2 \end{array}$
61	—	H	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \rightarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COC}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{C-NO}_2 \end{array}$
62	—	H	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \rightarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S-C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C-NO}_2 \end{array}$

n_D²⁰ 1.5980

(44)

化合物名	X _n	R	T	Y-Z
43	—	H	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \end{array}$	N-CN
44	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
45	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
46	—	H	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
47	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
48	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
49	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \\ \\ -(\text{CH}_2)_3-\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
50	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
51	—	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂
52	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \end{array}$	CH-NO ₂

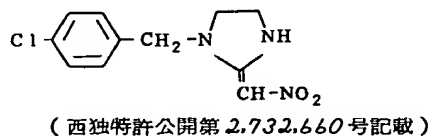
(43)

化合物名	X _n	R	T →	Y-Z	mp. / 53~ / 54 °C
63	-	H	-CH=CH-CH=CH-	CH-NO ₂	
64	-	H	-CH=CH-CH=CH-	N-NO ₂	
65	-	H	-CH=CH-CH=CH-	N-CN	
66	4-Cl	H	-CH=CH-CH=CH-	N-NO ₂	
67	-	H	-CH=C(CH ₃)-CH=CH →	N-NO ₂	
68	-	H	-CH=C(Cl)-CH=CH →	N-NO ₂	
69	4-Br	H	-CH=C(Br)-CH=CH →	N-NO ₂	
70	-	H	-CH=CH-CH=N →	N-NO ₂	
71	-	H	-CH=CH-NH →	N-NO ₂	
72	-	H	-CH=CH-S →	CH-NO ₂	
73	-	H	-CH=CH-S →	N-NO ₂	
74	-	H	-CH=CH-S →	N-CN	
75	-	H	-N=CH-S →	N-NO ₂	
76	4-F	H	-CH ₂ CH ₂ S →	CH-NO ₂	mp. / 83~ / 87 °C
77	4-F	H	-CH ₂ CH ₂ NH →	N-NO ₂	mp. / 59~ / 6 °C

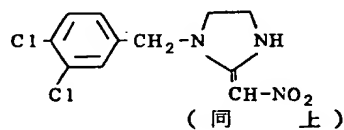
(45)

生物試験： -
比較化合物

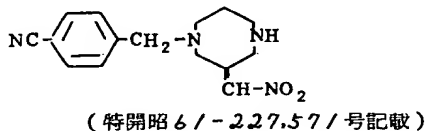
A - / :



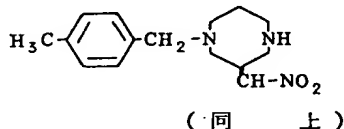
A - 2 :



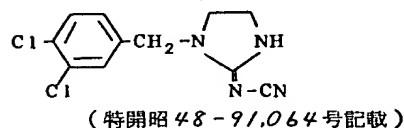
B - / :



B - 2 :

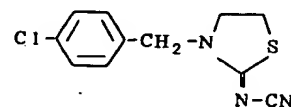


C - / :



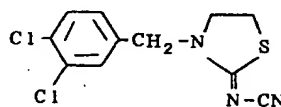
(46)

D - / :



(特開昭 59-196,877 号記載)

D - 2 :



(同上)

実施例 3 (生物試験)

アズキゾウムシに対する試験

供試薬液の調製

溶 剤：キシロール 3 重量部

乳化剤：ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル / 重量部

適当な活性化合物の調合物を作るために活性化合物 / 重量部を前記量の乳化剤を含有する前記量の溶剤と混合し、その混合物を水で所定濃度まで希釈した。

試験方法：

直径 9 cm のシャーレに、直径 9 cm のろ紙をしき、

(47)

上記のように調製した活性化合物の所定濃度の水希釈液を1シャーレ当たり、1ml滴下した。ただちにアズキゾウムシの雌成虫10頭をシャーレに放ち、28℃に保持し、1日後に死虫数を調べ、殺虫率を算出した。1区2連とした。代表例をもつて、その結果を第2表に示す。

第 2 表

化合物名	有効成分濃度 ppm	殺虫率 %
2	40	100
12	40	100
64	40	100
比較		
A-1	40	50
A-2	40	20
B-1	40	10
B-2	40	20
C-1	40	15
D-1	40	25
D-2	40	20

(48)

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

C 07 D 207/22
 211/84
 213/61
 213/72
 233/20
 233/22
 233/26
 233/44
 233/52
 233/64
 233/88
 239/06
 239/12
 263/10
 263/28
 265/08

105

7242-4C
 6761-4C
 6971-4C
 6971-4C
 7624-4C
 7624-4C
 7624-4C
 7624-4C
 7624-4C
 7624-4C
 7624-4C
 6529-4C
 6529-4C
 7624-4C
 7624-4C
 7624-4C